

Original document

LUMINESCENT MATERIAL

Publication number: JP11323323

Publication date: 1999-11-26

Inventor: SAKAKI YUICHI; ITO YUICHI

Applicant: TOPPAN PRINTING CO LTD

Classification:

- international: **H01L51/50; C09K11/06; H05B33/12; H05B33/14; H01L51/50; C09K11/06; H05B33/12; H05B33/14;** (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14

- european:

Application number: JP19980138829 19980520

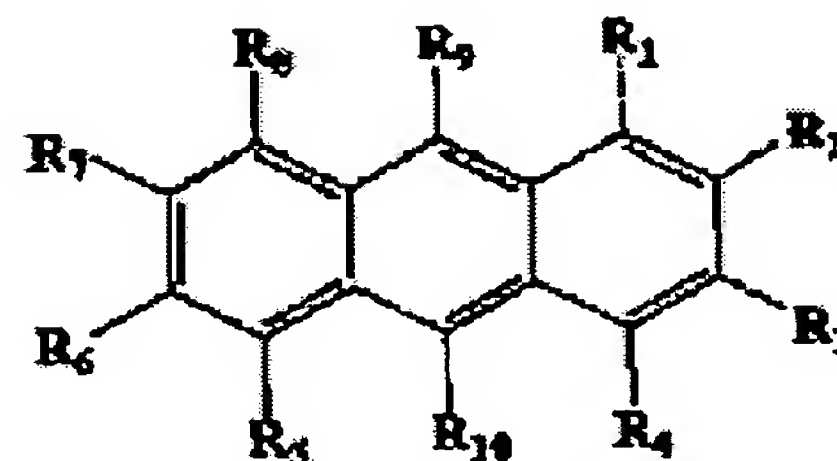
Priority number(s): JP19980138829 19980520

View INPADOC patent family

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11323323

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide amorphous blue luminescent materials with excellent heat-resistance and aging stability obtained by reacting anthraquinone derivatives with halogenated aryl compounds, and thereafter subjecting the resultant to cyclodehydration. **SOLUTION:** Luminescent materials having anthracene rings as the base backbone, represented by the formula (wherein R1 -R8 are each H, alkyl or alkoxy, and R9 -R10 are each naphthyl, anthryl, phenanthryl, biphenyl or terphenyl which may have a substituting group selected from alkyl and alkoxy) are obtained by reacting anthraquinone derivatives with halogenated aryl compounds in a diethyl ether solvent in the presence of butyllithium, and subjecting the resulting compounds to cyclodehydration under acid conditions using potassium iodide and sodium phosphinate. Thus, amorphous luminescent elements with hardly crystallizing property and excellent in heat-stability and durability can be obtained.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323323

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) IntCl.⁸
C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14

識別記号

6 1 0

F I

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

6 1 0

B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-138829

(22) 出願日 平成10年(1998)5月20日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 榊 祐一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 伊藤 祐一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 発光材料

(57) 【要約】

【課題】高い耐熱性、及び経時安定性を有する青色発光材料を提供すること。

【解決手段】本発明の発光材料は、アントラセン環を基本骨格とする誘導体であり、下記一般式(1)に示されることを特徴とする発光材料。

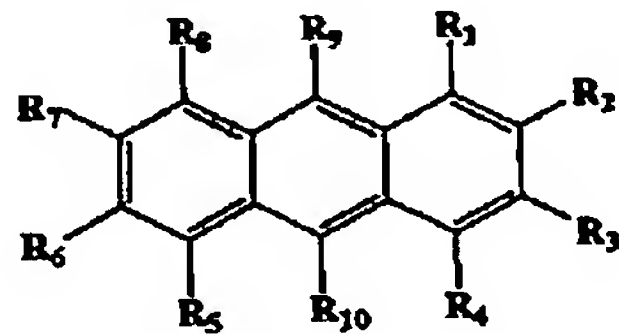
【化1】(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 R_9 および R_{10} は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式(1)に示されることを特徴とする発光材料。

【化1】

一般式(1)

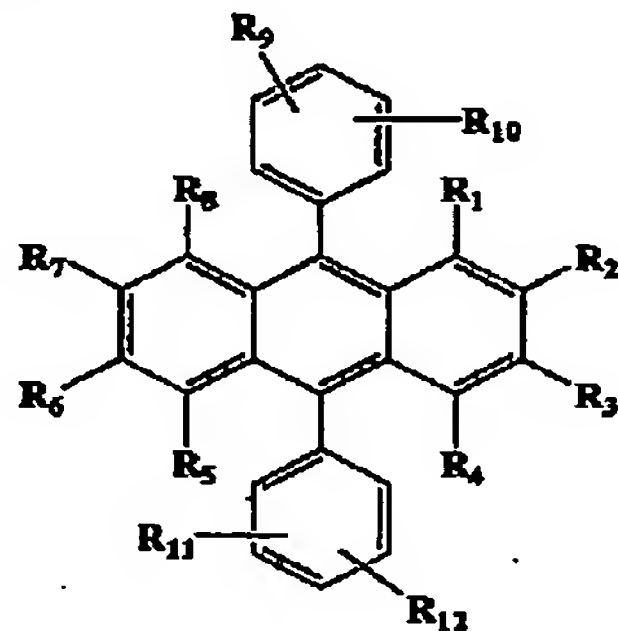


(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 R_9 および R_{10} は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【請求項2】アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式(2)に示されることを特徴とする発光材料。

【化2】

一般式(2)

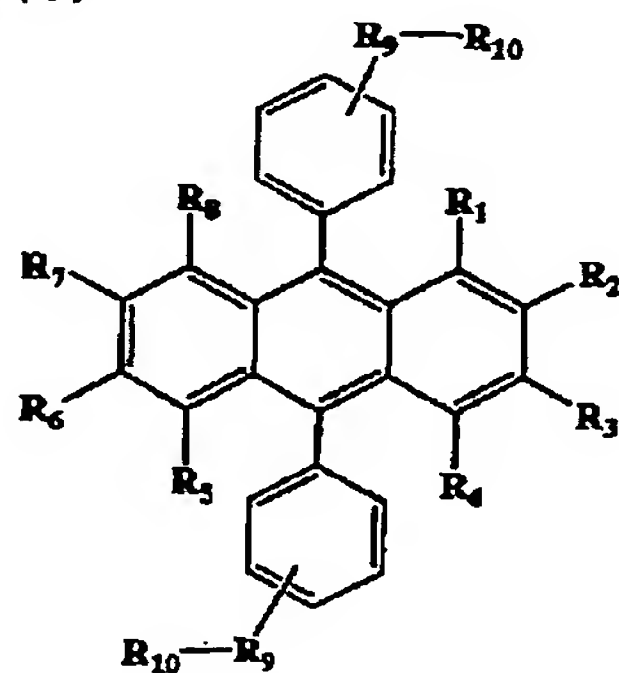


(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9 \sim R_{12}$ は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【請求項3】アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式(3)に示されることを特徴とする発光材料。

【化3】

一般式(3)



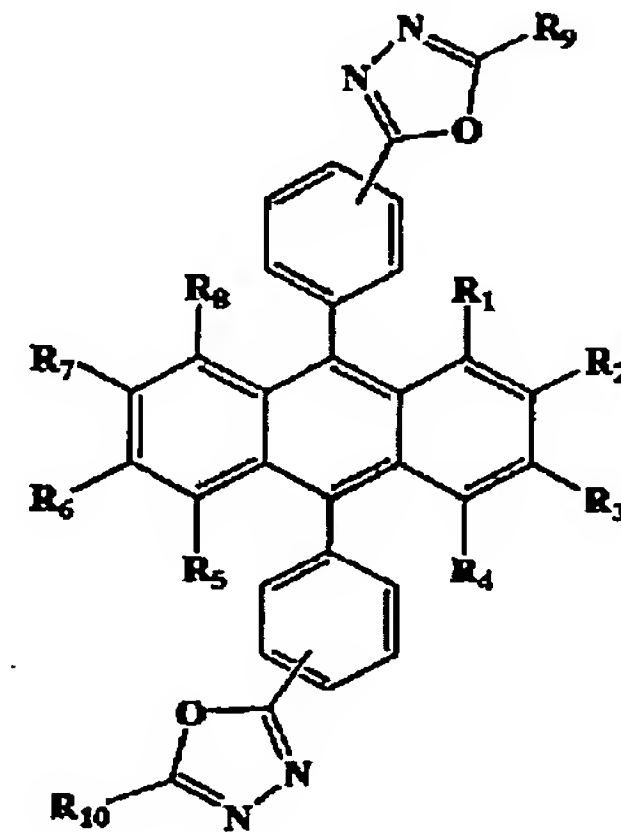
(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコ

キシ基を示す。 R_9 は、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チオフェン環に代表される複素環化合物を表す。 R_{10} は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。)

【請求項4】請求項(3)に記したアントラセン環を基本骨格とする発光材料において、下記一般式(4)に示されることを特徴とする発光材料。

【化4】

一般式(4)



(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 R_9 および R_{10} は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は発光材料に係わり、有機薄膜EL素子などに代表される表示素子の発光材料、紫外線励起による蛍光材料などに適用可能な有機発光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】有機薄膜EL素子は、エレクトロルミネッセンス(以下ELという)現象を利用した有機材料が発光源となる発光素子であり、次世代の自発光型平面表示素子や平面光源として期待されている。この有機EL素子の研究は1960年代のアントラセンの単結晶を用いた素子を起源とし、多種多様な有機薄膜を利用した研究を経た後、イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる画期的な積層型素子が報告(特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号第913頁(1987年)、およびジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第65巻第9号第3610頁(1989年)等に開示されている)されるに至って、活発な研究開発活動が展開されてきている。

【0003】前述したC. W. Tangらが作製した有機薄膜EL素子は、透明な基板上に陽極、有機正孔注入輸送層、有機発光層、及び陰極を積層させた素子構成となっている。素子の作製方法としては、ガラスや樹脂フィルム等の透明な絶縁性の基板上に、インジウムとスズの複合酸化物（以下、ITOという）からなる透明導電膜を陽極として蒸着法またはスパッタリング法等により形成し、この上に銅フタロシアニンやテトラアリアルジアミン化合物等に代表される有機正孔注入輸送材料の単層膜または多層膜を、有機正孔注入輸送層として100nm程度以下の厚さで蒸着法により形成する。次に、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下Alqという）等の有機蛍光体材料を、有機発光層として100nm程度以下の厚さで蒸着法により形成する。この有機発光層上に、アルミニウム：リチウム（Al：Li）、マグネシウム：銀（Mg：Ag）等の合金を、共蒸着法により厚さ200nm程度の陰極として形成することにより有機薄膜EL素子が作製される。

【0004】以上のようにして作製される有機薄膜EL素子においては、電極間に直流低電圧を印加することにより、陽極からプラスの電荷（正孔）が、陰極からはマイナスの電荷（電子）が有機発光層に注入される。注入された正孔と電子は印加された電場により有機薄膜中を移動し、ある確率で薄膜中で再結合する。この際に放出されたエネルギーが有機蛍光体を励起させる。形成された励起子は、その有機蛍光体が有する発光量子収率の割合だけ外部に光を放出して基底状態に戻る。この有機蛍光体の励起子から発する蛍光を利用した素子が有機薄膜EL素子である。なお、この素子に印可する直流低電圧は、通常、10～30V程度であり、陰極にMg：Ag合金を用いたEL素子では、10000cd/m²以上の輝度が得られている。

【0005】しかしながら、上述の有機薄膜EL素子に利用されている発光材料の大半は、発光色が緑または黄色であり、フルカラー表示に必要な青色および赤色発光材料を用いたEL素子の報告例は限られている。

【0006】有機材料を利用した青色発光のEL素子は、W. Helfrichらのアントラセン結晶を用いた素子に始まり（フィジカル・レビュー・レター第14巻229頁（1965））、近年では、発光材料としてテトラフェニルブタジエンを用いた100cd/m²以上の輝度を示す素子の報告（特開昭59-194393号公報）や、ジスチリルベンゼン誘導体を発光材料として用いた輝度800cd/m²以上の青緑色の発光を示す素子が報告されている（特公平7-119407号公報）。また、発光材料としてアクリドン系化合物を用いた素子からは、2500cd/m²以上の青色発光が報告されている（特開平8-67873号公報）。

【0007】このような青色の発光材料は、緑や黄色の発光材料に比べ報告例が少なく、材料の研究開発も遅れ

ているといえる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、有機薄膜EL素子において青色発光材料として用いられてきた材料は報告例も少なく、求められている特性を必ずしも満足させているわけではない。現在、優れた青色発光効率を有した耐久性の高い発光材料の開発が期待されている。

【0009】アントラセンは、それ自身が青色の蛍光を発するために青色発光材料として期待できる。しかし、アントラセンは結晶化をおこしやすく、薄膜として表示素子に利用することは困難である。このために、アントラセン環に置換基を導入して結晶化を抑制する必要がある。導入する置換基を選択することで、熱的安定性や薄膜とした際の経時安定性を向上させた青色の蛍光を発するアントラセン誘導体が期待できる。さらには、電荷輸送性を有する置換基を導入することで、電荷輸送性を兼ねた発光材料、または電荷輸送材料としても期待できる。置換基を導入することで、アントラセン誘導体単独の膜を発光層として用いることも可能となり、さらには、他の青色発光材料のホスト材料としても期待できる。

【0010】本発明の目的は、様々な置換基をアントラセン環に導入することで結晶化を抑制し、単独の薄膜としても発光層に用いることができ、他の青色発光材料のホスト材料としても用いることが可能な、優れた耐熱性、経時安定性を有するアモルファス性の青色発光材料を提供することにある。

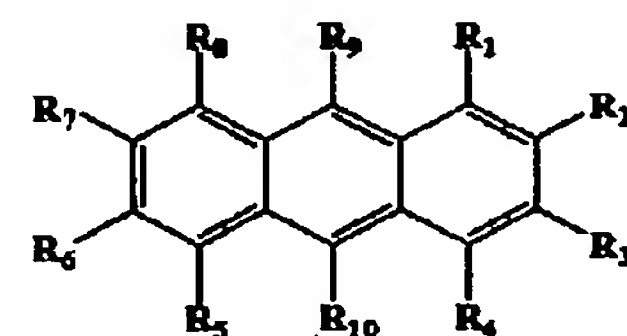
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、アントラセン環を基本骨格とする誘導体であり、下記一般式（1）に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。

【0012】

【化5】

一般式（1）



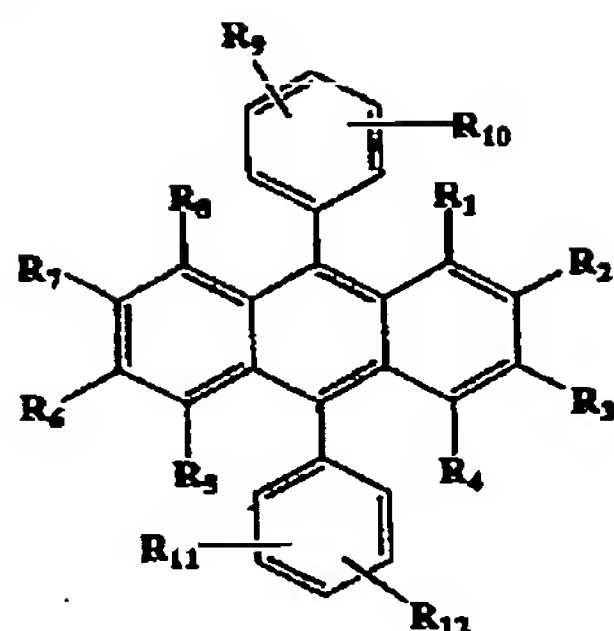
【0013】（式中、R₁～R₈は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。R₉およびR₁₀は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。）

【0014】本発明は、アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式（2）に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。

【0015】

【化6】

一般式(2)



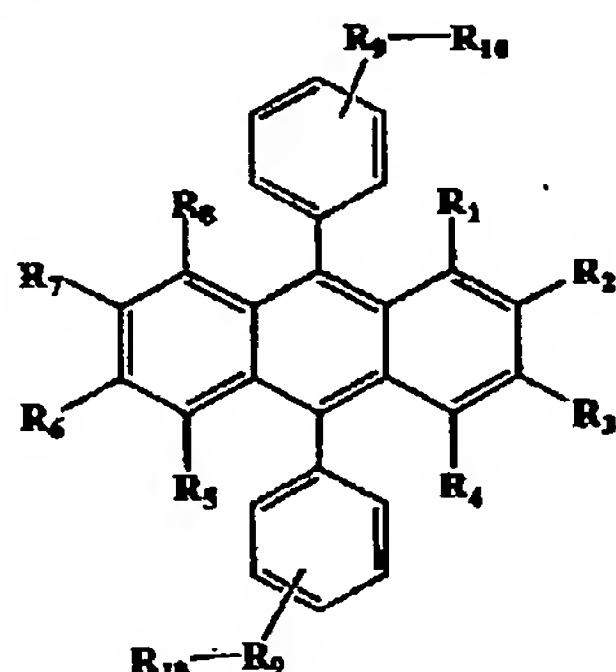
【0016】(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9 \sim R_{12}$ は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【0017】本発明は、アントラセン環を基本骨格とする発光材料において、下記一般式(3)に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。

【0018】

【化7】

一般式(3)



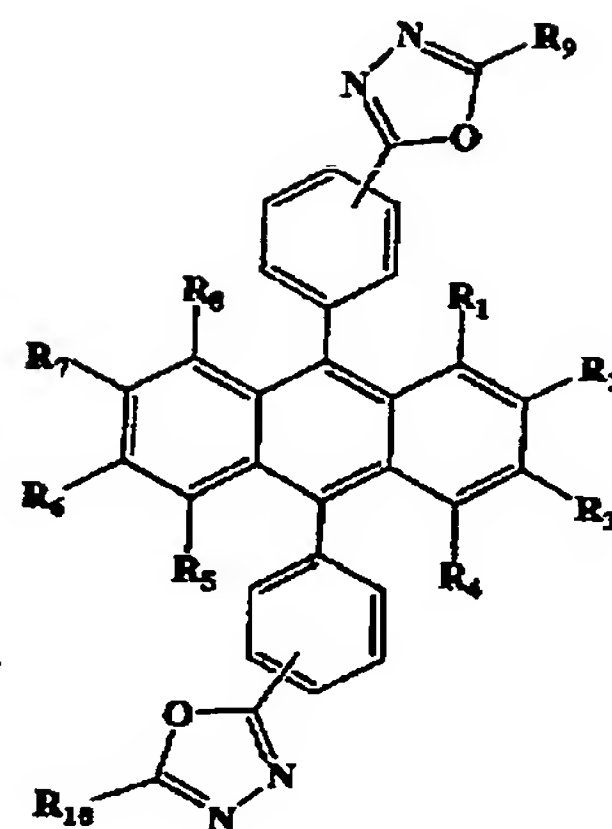
【0019】(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 R_9 は、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チオフェン環に代表される複素環化合物を表す。 R_{10} は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。)

【0020】本発明は、前記一般式(3)に記したアントラセン環を基本骨格とする発光材料において、下記一般式(4)に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。

【0021】

【化8】

一般式(4)



【0022】(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 R_9 および R_{10} は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。)

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の青色発光材料は、アントラキノ誘導体とハロゲン化アリール化合物を反応させ、これを脱水環化させることにより得られたものである。例えば、アントラキノ誘導体とハロゲン化アリール化合物をジエチルエーテル溶媒中においてブチリチウムを用いて反応させ、得られた化合物を酸性条件下でヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを用いて脱水環化させることにより合成することができる。

【0024】本発明のアントラセン環を基本骨格とする青色発光材料は、アントラセン環自身が青色蛍光を発することから青色の蛍光が期待でき、導入する置換基によって発光効率を高くすることも可能となる。また、置換基を導入することで、薄膜として利用する際の熱的安定性や経時安定性を向上させることもできる。さらには、電荷輸送性を有する置換基を導入することで、電荷輸送材料としての機能を同時に担う材料を得ることも可能である。

【0025】上記一般式(1)から(4)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子を始め、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基などに代表されるアルキル基(ここで飽和環状炭化水素基もアルキル基に含む)、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャリーブトキシ基に代表されるアルコキシ基などの具体例を挙げることができる。 $R_1 \sim R_8$ は互いに同一でも異なっても良い。

【0026】上記一般式(1)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_9 \sim R_{10}$ は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、

ターフェニル基が挙げられる。

【0027】上記一般式(2)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_9 \sim R_{12}$ は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基が挙げられる。

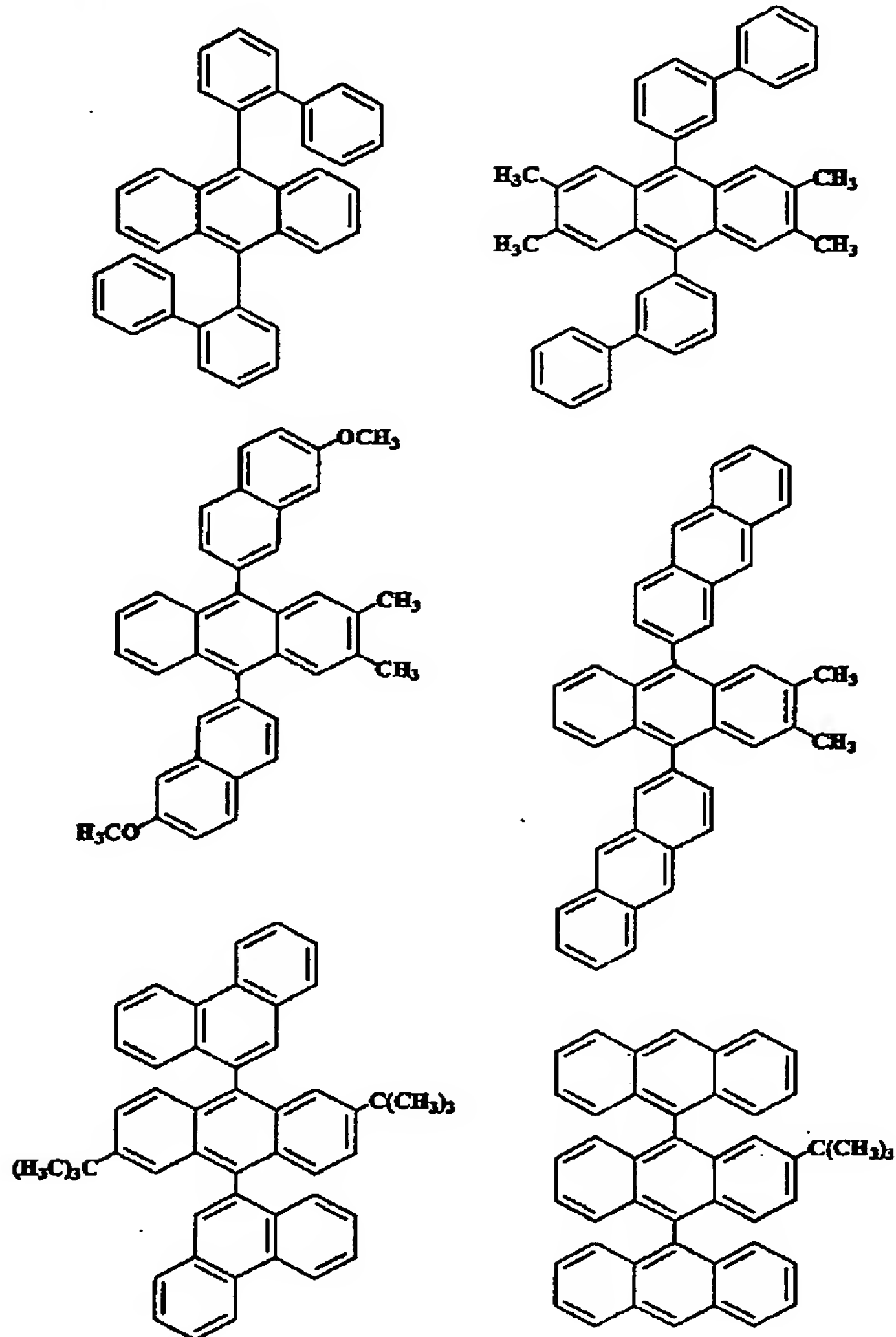
【0028】上記一般式(3)で示される本発明の青色発光材料において、 R_9 は、ヘテロ原子を少なくとも一つ以上含む複素環式化合物を示す。前記複素環式化合物の代表例としては、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環などが挙げられる。 R_{10} は、アルキル

基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられる。

【0029】上記一般式(4)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_9 \sim R_{10}$ は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を示す。一般式(1)、(2)、(3)および(4)で表される発光材料の具体例として、次に示すものを挙げることができる。

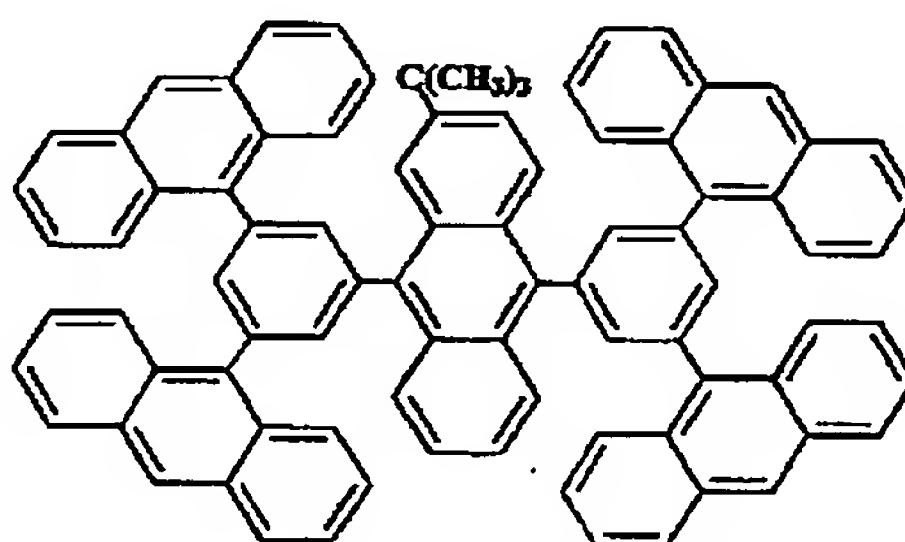
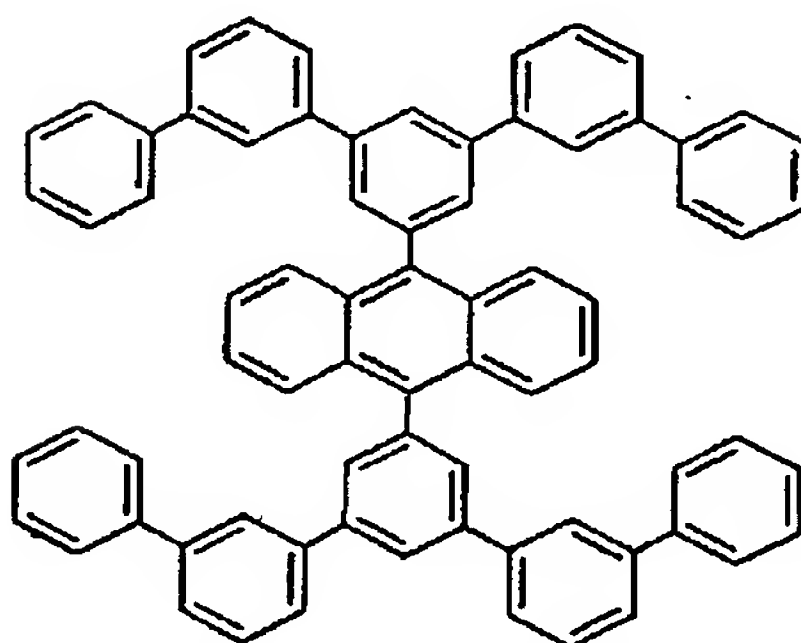
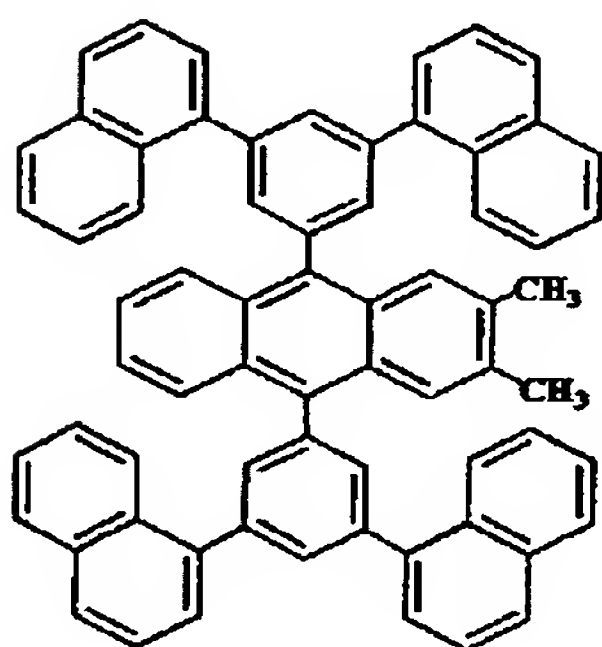
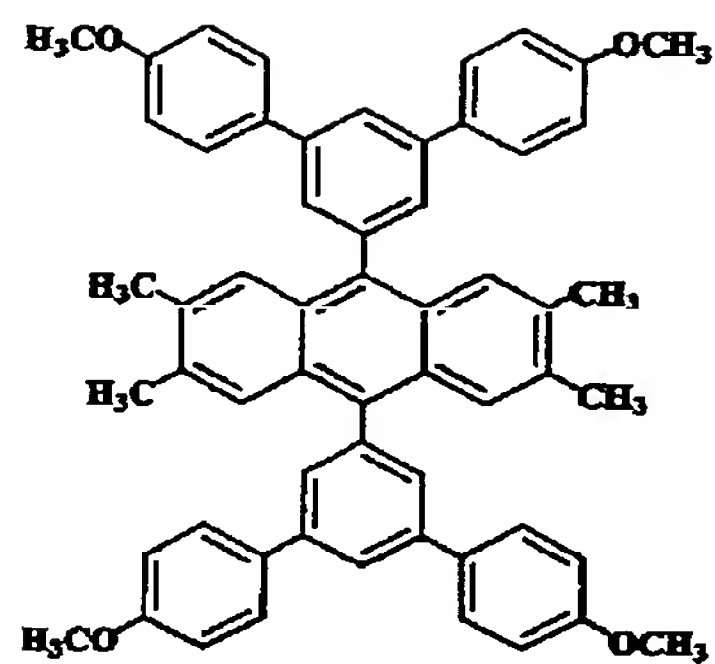
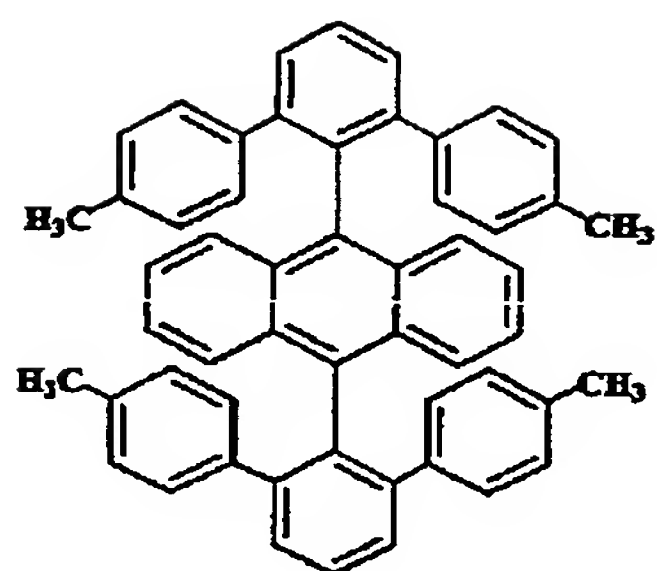
【0030】

【化9】



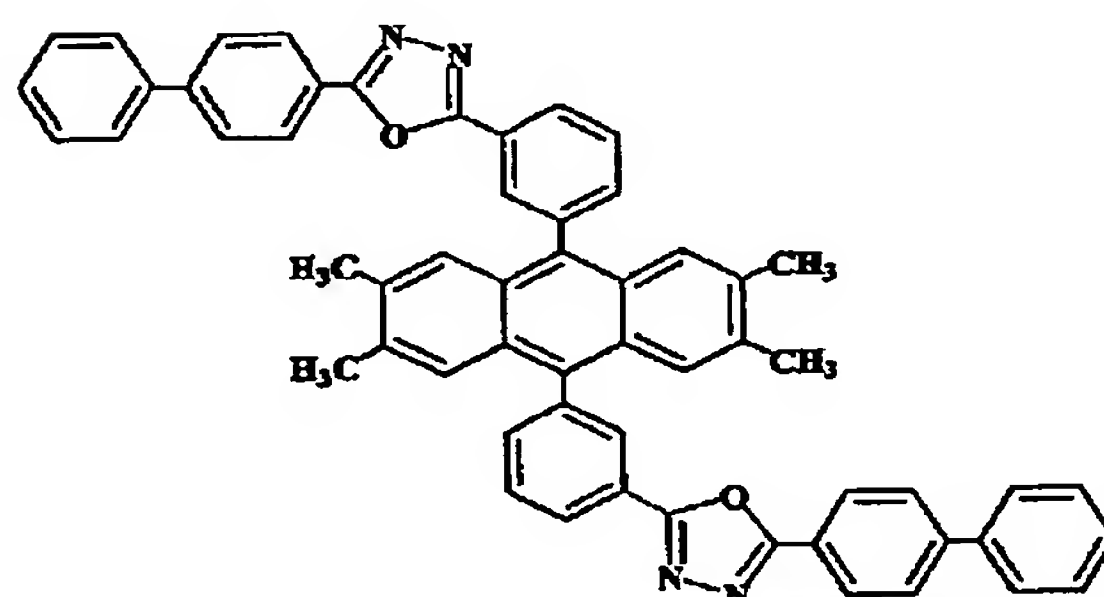
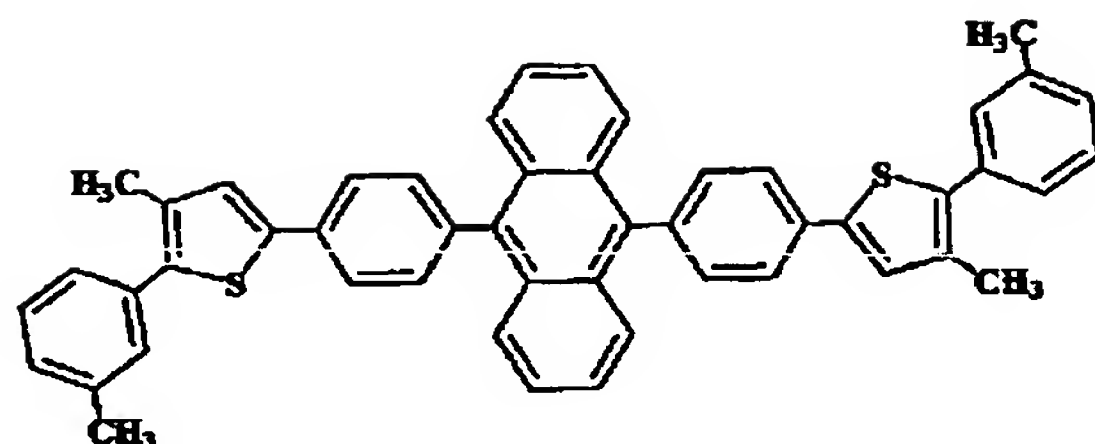
【0031】

【化10】



【0032】

【化11】



【0033】以上示した本発明の青色発光材料は、他の電荷輸送材料や発光材料等と混合して用いることも可能である。

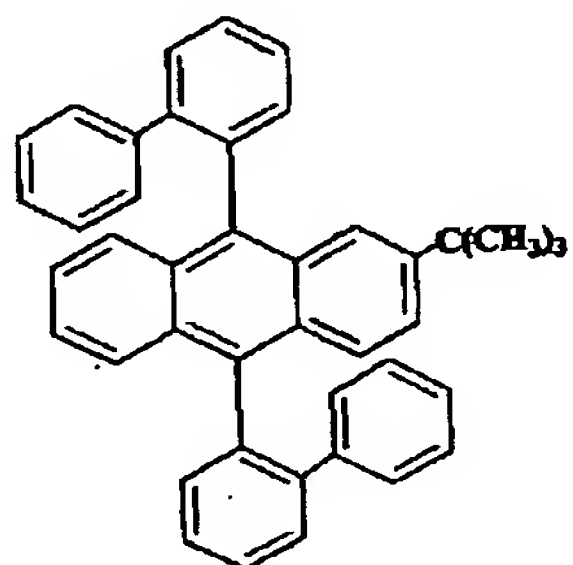
【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

（実施例1）窒素雰囲気中で、2-ブロモビフェニル 8.16gをジエチルエーテルに加え、これを氷冷しながらn-ブチルリチウム25ml（1.60mol/l）を滴下した。滴下後1時間撹拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノン3.20gを加えたジエチルエーテル溶液を滴下し2時間撹拌した。反応終了、反応溶液に純水を投入し、有機層を抽出して得られた生成物を、良溶媒にトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いた再結晶を行い精製した。次に、精製した化合物に酢酸を加え、これにヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを順次加え、1時間撹拌還流させた。得られた生成物はトルエン/ヘキサンを用いた再結晶を行い精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

【0035】

【化12】



【0036】上記のようにして得られたアントラセン誘

導体の質量分析測定（日本電子（株）社製 JMN SX102を使用）を行い、目的化合物の分子イオンに相当する m/z 538のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体（化7）の生成を確認した。図1にアントラセン誘導体のIRスペクトル（島津製作所（株）社製 FTIR-8100Mを使用、KBr錠剤法）を示す。

【0037】このアントラセン誘導体について、セイコー電子工業社製のDSC220Cを用い、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件下でガラス転移点（ T_g ）を測定した結果、 74°C であることが分かった。このアントラセン誘導体（化7）は、結晶化ピークが見られなかったことから、高い経時安定性を示すアモルファス性の薄膜が期待できる。このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置（理研計器（株）社製 AC-1を使用）を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 5.97 eV であることが分かった。

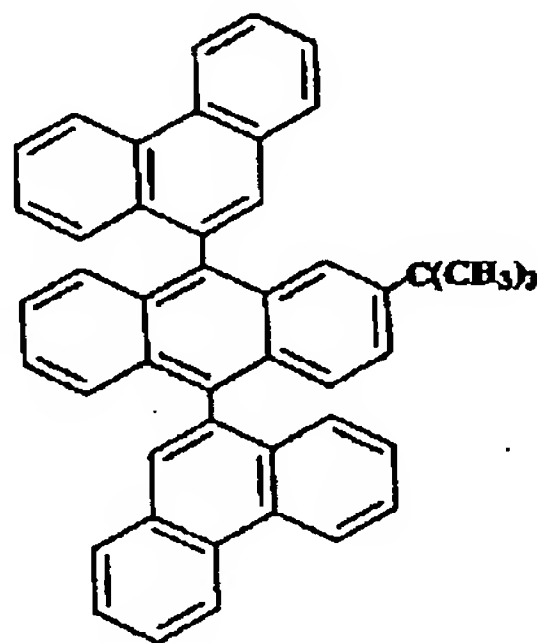
【0038】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導体の蛍光（PL）スペクトル測定（島津製作所（株）社製 RF5000を使用）を行った結果、このアントラセン誘導体は、423および444nmにピークを有する青色の蛍光を発する材料であることを確認した。

【0039】（実施例2）窒素雰囲気中で、9-ブロモフェナントレン10.3gをジエチルエーテルに加え、これを氷冷しながらn-ブチルリチウム28mlを滴下した。滴下後1時間撹拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノン4.00gを加えたジエチルエーテル溶液を滴下し、2時間撹拌した。反応終了、反応溶液に純水を投入し、有機層を抽出して得られた生成物をトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いた再結晶で精製した。

【0040】精製した化合物に酢酸を加え、次にヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを加え、1時間攪拌還流させた。得られた生成物はトルエンを用いた再結晶を行って精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

【0041】

【化13】



【0042】上記のようにして得られたアントラセン誘導体の質量分析測定を行い、目的化合物の分子イオンに相当する m/z 586のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体の生成を確認した。図2にアントラセン誘導体のIRスペクトル(KBr錠剤法)を示す。

【0043】このアントラセン誘導体を、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件下でガラス転移点(T_g)を測定した結果、 190°C であることが分かった。実施例1のアントラセン誘導体と比較した結果、導入する置換基によって、 T_g が大きく変化することが確認できた。

【0044】このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 5.90 eV であることが分かった。

【0045】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導体の蛍光(PL)スペクトル測定を行った結果、このアントラセン誘導体は 443 nm にピークを有する青色の蛍光を発する材料であることが分かった。

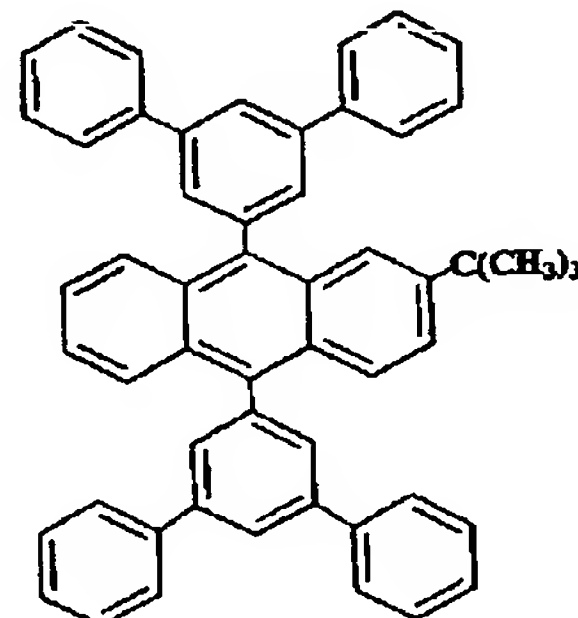
【0046】(実施例3) 窒素雰囲気中で、5'-プロモ-1,1':3',1''-ターフェニル 7.53 g をジエチルエーテルに加え、これを氷冷しながらn-ブチルリチウム 18 ml を滴下した。滴下後1時間攪拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノ 2.11 g を加えたジエチルエーテル溶液を滴下し、2時間攪拌した。反応終了、反応溶液に純水を投入し、有機層を抽出して得られた生成物を、良溶媒にトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いて再結晶精製した。

【0047】精製した化合物に酢酸を加え、次にヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを加え、1時間攪拌還流させた。得られた生成物はトルエン/ヘキサンを用

いた再結晶を行い精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

【0048】

【化14】



【0049】上述のようにして得られたアントラセン誘導体の質量分析測定を行い、目的化合物の分子イオンに相当する m/z 690のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体の生成を確認した。図3にアントラセン誘導体(化9)のNMRスペクトルを示す。

【0050】このアントラセン誘導体について、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件下でガラス転移点(T_g)を測定した結果、 130°C であることが分かった。このアントラセン誘導体は、結晶化ピークが見られなかったことから、高い経時安定性を示すアモルファス性の薄膜が期待できる。

【0051】このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 5.83 eV であることが分かった。

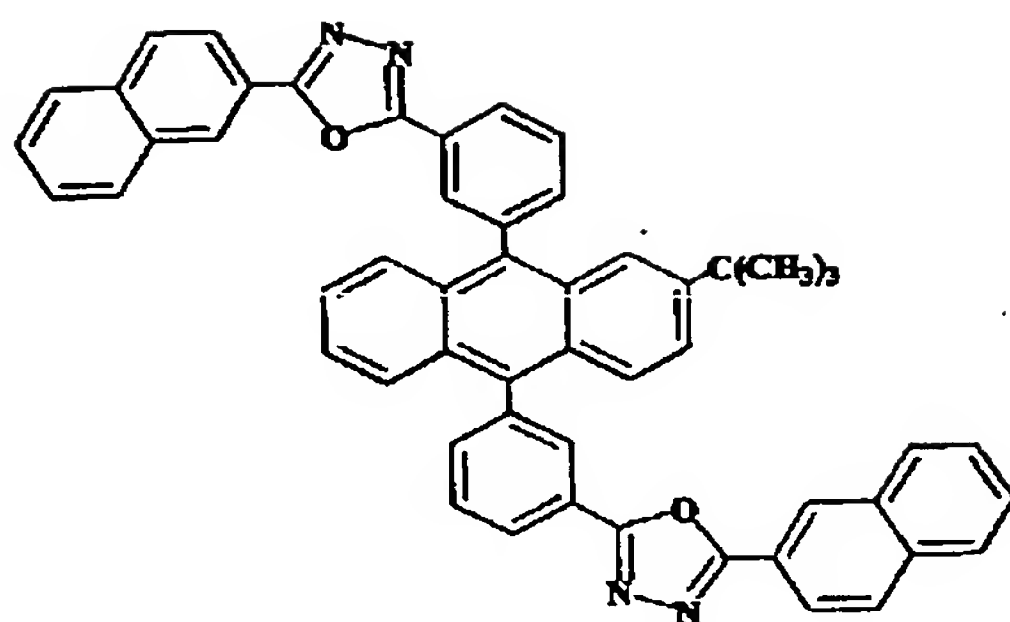
【0052】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導体の蛍光(PL)スペクトル測定を行った結果、このアントラセン誘導体は、 453 nm にピークを有する青色の蛍光を発する材料であることが分かった。

【0053】(実施例4) 窒素雰囲気中で、2-(3-プロモフェニル)-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール 9.83 g をTHFに加え、これにn-ブチルリチウム 22 ml を滴下した。滴下後1時間攪拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノ 2.65 g を滴下し、2時間攪拌した。得られた生成物を良溶媒にトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いた再結晶で精製した。

【0054】精製した化合物に酢酸を加え、次にヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを加え、1時間攪拌還流させた。得られた生成物はトルエン/ヘキサンを用いた再結晶を行い精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

【0055】

【化15】



【0056】上述のようにして得られたアントラセン誘導体の質量分析測定を行い、目的化合物の分子イオンに相当する m/z 774のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体の生成を確認した。図4にアントラセン誘導体のNMRスペクトルを示す。

【0057】このアントラセン誘導体について、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件下でガラス転移点(T_g)を測定した結果、 147°C であることが分かった。このアントラセン誘導体は、結晶化ピークが見られなかったことから、高い経時安定性を示すアモルファス性の薄膜が期待できる。

【0058】このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 5.88 eV であることが分かった。

【0059】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導

体の蛍光(PL)スペクトル測定を行った結果、このアントラセン誘導体は、 445 nm にピークを有する青色の蛍光を発する材料であることが分かった。

【0060】上記実施例のアントラセン環を基本骨格とする青色発光材料は、置換基を導入することで、ガラス転移点および結晶性を変化させることができ、熱安定性に優れ、結晶化しにくい経時安定性の良好な薄膜を得ることができる。

【0061】

【発明の効果】以上示したように、本発明によると、様々な置換基を導入したアントラセン環を基本骨格とする材料を用いた発光部位を構成することにより、高い耐熱性、高い経時安定性を有する結晶化しにくいアモルファス性の薄膜を得ることができる。これにより、熱安定性および耐久性の高い発光素子が期待できる。

【0062】

【図面の簡単な説明】

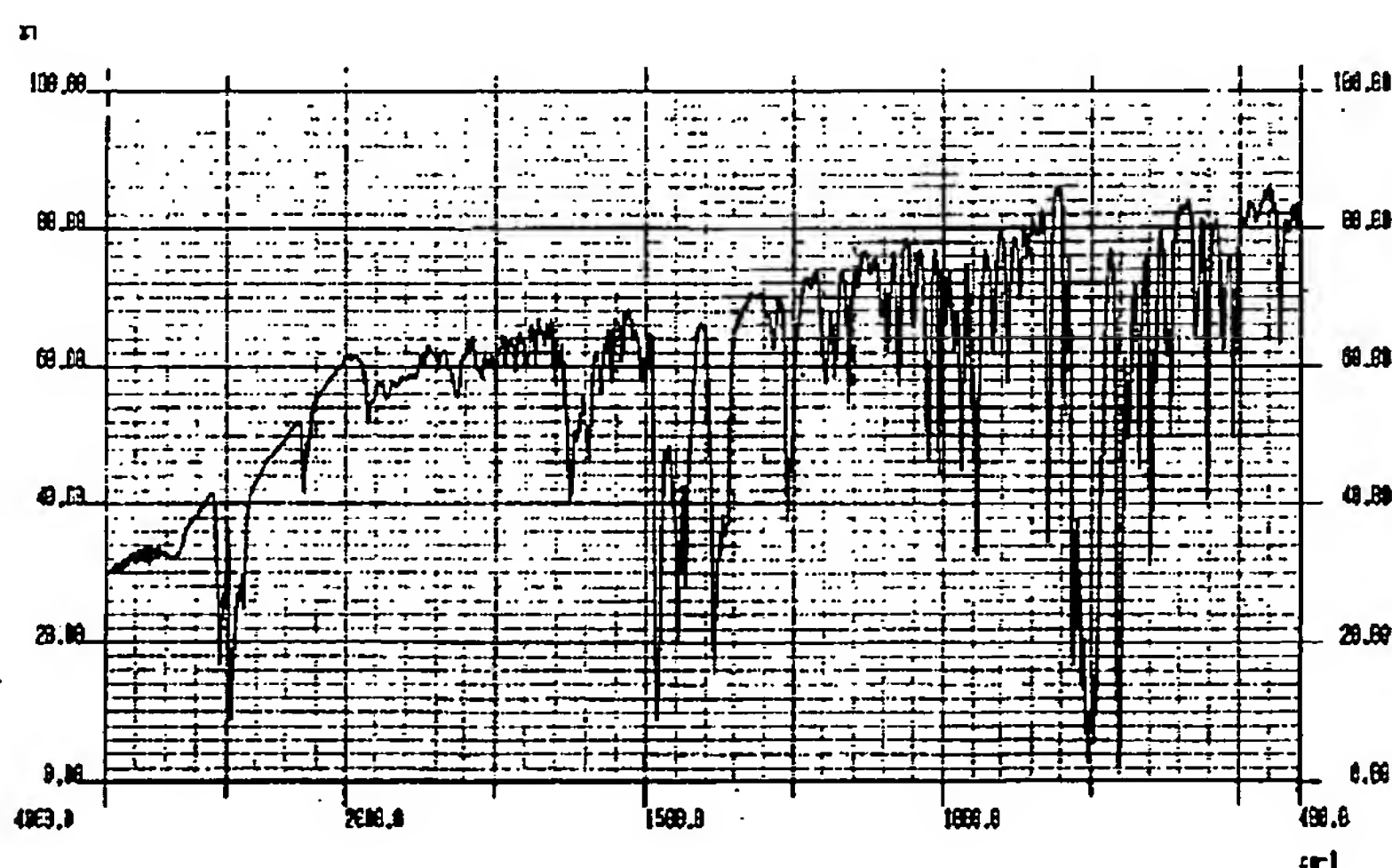
【図1】本発明の実施例1に係わる発光材料のIRスペクトルを示す説明図。

【図2】本発明の実施例2に係わる発光材料のIRスペクトルを示す説明図。

【図3】本発明の実施例3に係わる発光材料のNMRスペクトルを示す説明図。

【図4】本発明の実施例4に係わる発光材料のNMRスペクトルを示す説明図。

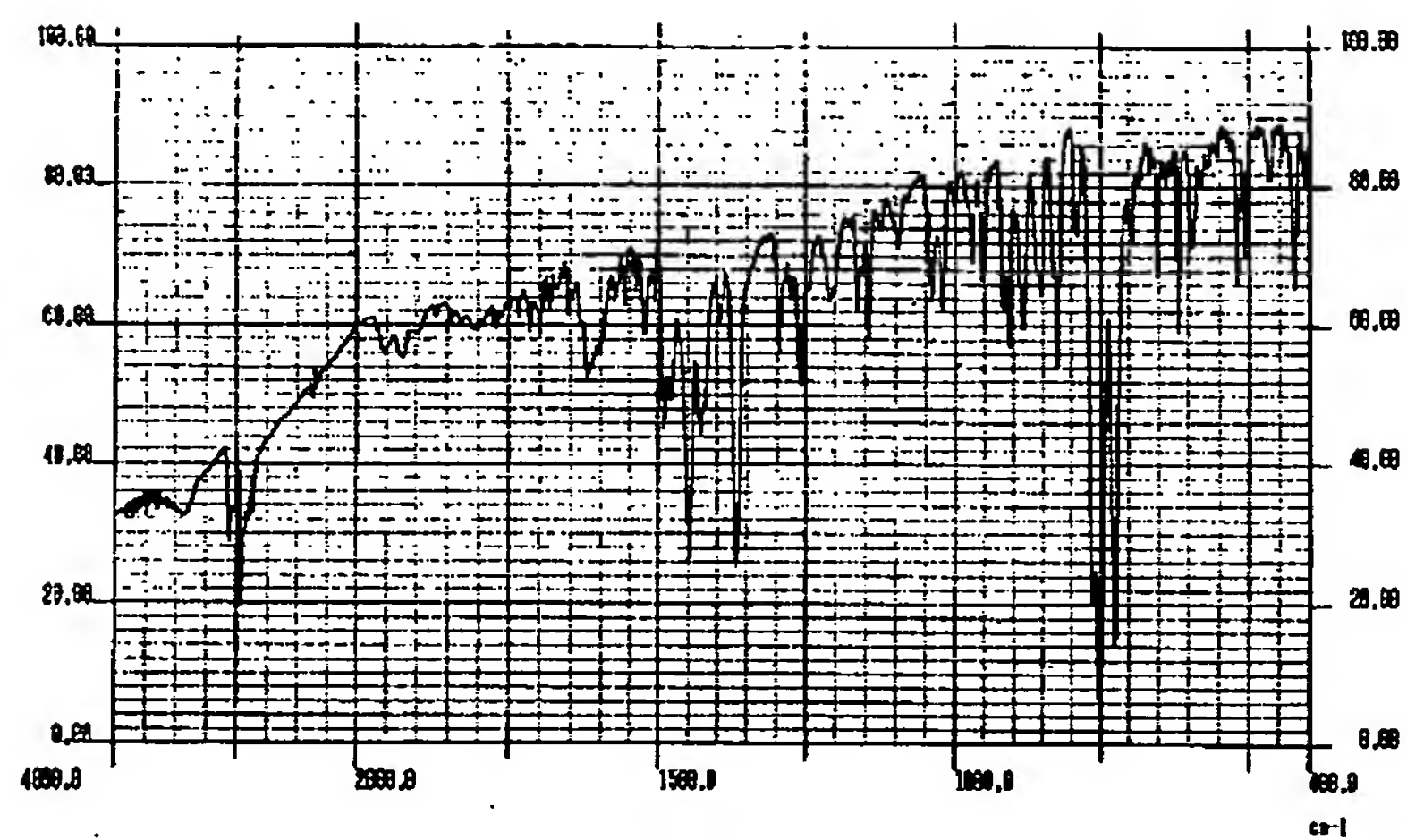
【図1】



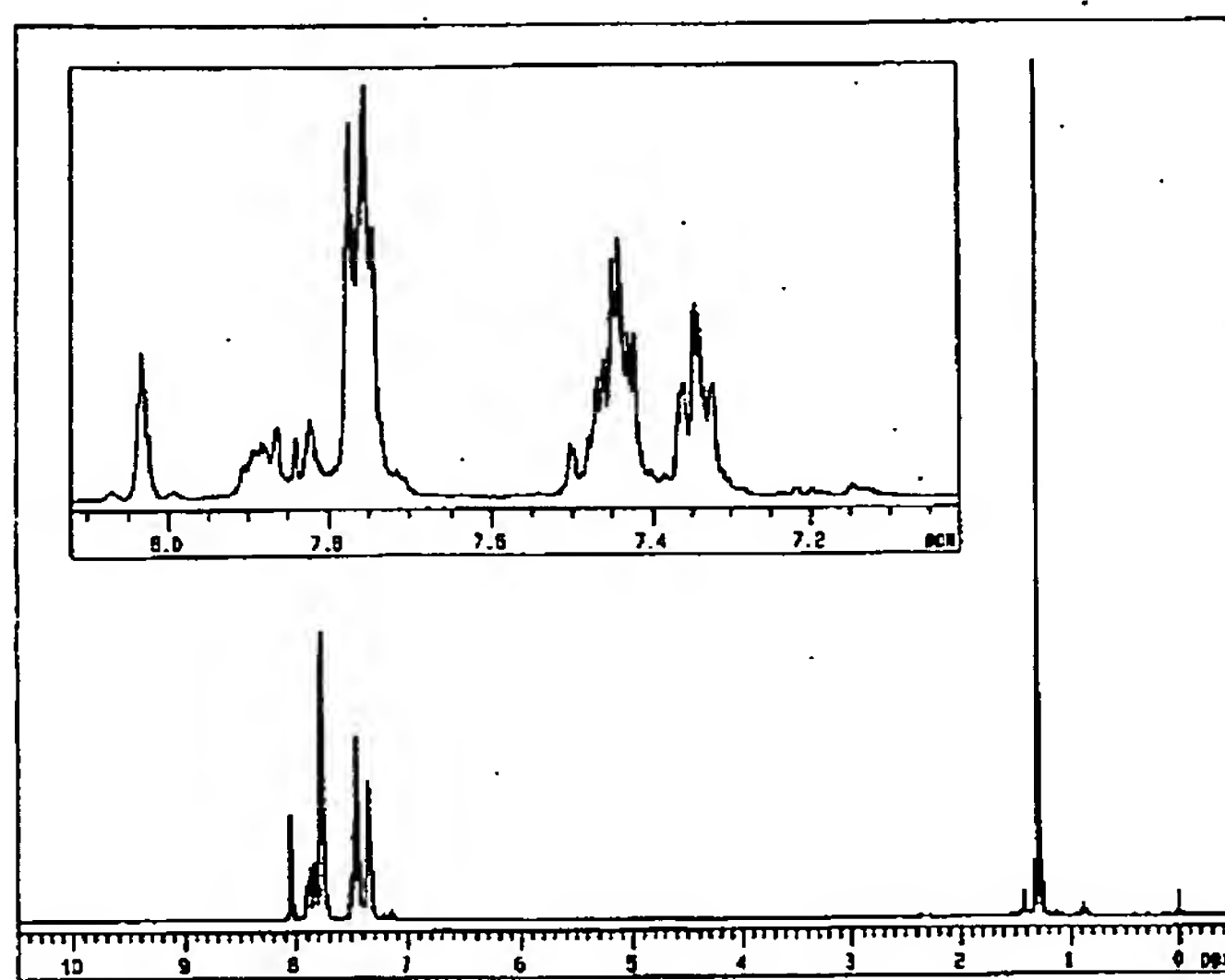
(10)

特開平11-323323

【図2】



【図3】



(11)

特開平11-323323

【図4】

